



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 250

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 09 80
(21) PV 6118-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 5/22
// C 07 C 13/615

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno * 01 06 84

(75)
Autor vynálezu KYSILKA VLADIMÍR RNDr., MACOUN PETR prom. chem., VACEK JAN ing.,
POSPÍCHAL OTAKAR ing., BRNO

(54) Způsob přípravy tricyklo (3, 3, 1, 1^{3,7}) dekanu

1

Vynález se týká způsobu přípravy tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu v přítomnosti chloridu hlinitého.

Tricyklo(3.3.1.1^{3,7})dekan - adamantan - je výchozí sloučenina pro přípravu derivátů, které nacházejí uplatnění ve farmacii, v přípravě polymerů, mazacích prostředků, teplovodivých nosičů, povrchově aktivních látek, textilních olejů, při přípravě světlocitlivých roztoků apod.

Doposud se tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan všeobecně připravoval izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu v přítomnosti Lewis. kyselin (například halogenidy hlinité, fluorid boritý) a kokatalyzátorů (například alkylhalogenidy nebo halogenovodíky). Praktická použitelnost těchto postupů je omezena cenou katalyzátoru. Proto byly hledány postupy, používající buď chlorid hlinitý nebo katalyzátory jiných typů (modifikované zeolity, aktivovaná platina na oxidu hlinitém apod.).

Pro použití chloridu hlinitého pro přípravu tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu byla vypracována řada metod. P.v.R. Schleyer et al. (J. Am. Chem. Soc. 82, 4645, 1960) izomerovali tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekan v přítomnosti chloridu hlinitého za teploty 180 °C s výtěžkem tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu 5,5 %. H. Koch a J. Franken (Brennstoff - Chemie 42, 90, 1961) provedli izomeraci tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s chloridem hlinitým za kokatalýzy chlorovodíkem v prostředí vodíku za tlaku 4 MPa s výtěžkem tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu 42 %. H. E. Cuperly (Patent USA 3 274 274) připravil tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s

chloridem hlinitým za kokatalýzy kyselinou chlorovodíkovou při teplotě 80 - 88 °C s výtěžkem 42 %. R. Achard (francouzský patent 1 431 816) připravil tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s chloridem hlinitým za kokatalýzy vodou při teplotě 80 - 88 °C s výtěžkem 43,2 %. S. Hála et al. (čs. patent 135 674) připravil tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s chloridem hlinitým za kokatalýzy terc. butylchloridem s výtěžkem 16 %. Filtrát po separaci produktu se mohl při izomeraci recyklovat. J. Janků et al. (Ger. Offen. 2 543 536) připravili tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s chloridem hlinitým za kokatalýzy bromem nebo sloučeninami bromu s výtěžkem 16 %. Filtrát po izolaci produktu bylo možno třikrát recyklovat, čímž vzrostl celkový výtěžek produktu na 27 až 30 %, vztaženo na výchozí uhlovodík. Y. Inamoto et al. (japonský patent 73-28902) připravili tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s chloridem hlinitým za kokatalýzy halogenovodíkem a 1-halogenadamantanem s výtěžkem 46 %. H. Kouchi et al. (japonský patent 73-91050) popsali přípravu tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu s halogenidem hlinitým v prostředí halogenuhlovodíku za kokatalýzy halogenuhlovodíkem. Při použití bromidu hlinitého a methylenbromidu byl výtěžek 38 %, při použití bromidu hlinitého a methylenchloridu byl výtěžek 55 %.

Výtěžky tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu lze v podstatné míře zvýšit podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že reaguje i hmotnostní díl tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s 0,5 až 2 hmotnostními díly chloridu hlinitého za kokatalýzy 0,1 až 10 hmotnostními díly methylenchloridu a 0,01 až 0,2 hmotnostními díly anorganické kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové, při teplotě 0 až 60 °C po dobu 1 až 100 hodin za míchání, načež se po skončení reakce tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan z reakční směsi izoluje. Tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan lze z reakční směsi izolovat například extrakcí nasyceným uhlovodíkem nebo jejich směsí. Tímto postupem se získá tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan o čistotě až 99 % s výtěžkem 60 - 64 %.

Předložený vynález spočívá v tom, že výtěžek tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu podstatně vzroste, izomeruje - li se tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekan v přítomnosti chloridu hlinitého za kokatalýzy methylenchloridem a anorganickou kyselinou, například kyselinou chlorovodíkovou. Je výhodné, aby teplota izomerace byla co nejnižší, čímž se minimalizuje množství nežádoucích vedlejších produktů izomerace a zvyšuje se výtěžek tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu. Účinek kokatalýzy methylenchloridem spočívá v tom, že umožňuje snížit teplotu izomerace, aniž se podstatně sníží reakční rychlost. V nepřítomnosti methylenchloridu izomerace při pokojové teplotě prakticky neproběhla. Současný účinek kokatalýzy anorganickou kyselinou spočívá v tom, že výtěžek tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu je při tomto způsobu kokatalýzy největší. V nepřítomnosti anorganické kyseliny izomerace při pokojové teplotě prakticky neproběhla, při použití jiných kokatalyzátorů bylo dosaženo podstatně nižších výtěžků. Při způsobu přípravy tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu podle vynálezu probíhá reakce zvolna a plynule, což se osvědčilo při regulaci teploty při větších násadách reagentů.

Je výhodné použít katalyzátor po izomeraci tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu použít na rafinaci a předizomeraci surového tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených případech jeho provedení.

Příklad 1

Do směsi 20 g uhlovodíku, obsahující 96 % exo- a endo-tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu, 20 g bezvodého prachového chloridu hlinitého a 20 g methylenchloridu bylo za míchání ve vodní lázni přidáno po částech 1,77 g 36 %ní kyseliny chlorovodíkové a intenzivně mícháno při pokojové teplotě 70 hodin. Tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan byl extrahován petroletherem. Výtěžek činil 12 g (60 hmotnostních %).

Příklad 2

Postup podle příkladu 1, avšak bez použití methylenchloridu. Po extrakci reakční směsi petroletherem byla získána kapalná fáze s prakticky nevažitelným podílem tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu.

Příklad 3

Do 1 500 ml sulfonační baňky bylo předloženo 425 bezvodého chloridu hlinitého, 425 g tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu, 123 g methylenchloridu a za míchání bylo během dvou hodin přidáno 35,5 g 36 %ní kyseliny chlorovodíkové. Směs byla intenzivně míchána při teplotě 30 °C 70 hodin. Tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan byl extrahován petroletherem. Výtěžek činil 272 g (64 hmotnostních procent).

Příklad 4

Do 1 000 l smaltovaného kotle s kotvovým míchadlem bylo předloženo 400 kg surové taveniny tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu a při teplotě 60 až 70 °C bylo zvolna přidáno 80 kg použitého katalyzátoru z předcházející izomerace a mícháno za chlazení při dané teplotě 1 hodinu. Pak byla směs zchlazena na 30 °C, zvolna za míchání přidáno zbylých 280 kg použitého katalyzátoru a mícháno při 30 až 35 °C po dobu 12 hodin. Bylo získáno 330 kg rafinovaného uhlovodíku o složení 97 % exo - tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu, 1,3 % endo - tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu a 1,7 % dekalinu. K 330 kg rafinovaného uhlovodíku bylo při teplotě 25 °C za míchání přidáno 297 g bezvodého prachového chloridu hlinitého, 73 g methylenchloridu a za míchání bylo během 8 hodin přidáno 25 g 36 %ní kyseliny chlorovodíkové tak, aby teplota nepřekročila 35 °C. Směs byla míchána při teplotě 35 až 40 °C dalších 70 hodin. Reakční směs po opakované extrakci benzinem poskytla 200 g tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu, tj. 60,6 hmotnostních procent.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu izomerací tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu v přítomnosti chloridu hlinitého vyznačený tím, že reaguje i hmotnostní díl tricyklo(5,2,1,0^{2,6})dekanu s 0,5 až 2 hmotnostními díly chloridu hlinitého za kokatalýzy 0,1 až 10 hmotnostními díly methylenchloridu a 0,01 až 0,2 hmotnostními díly anorganické kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové, při teplotě 0 až 60 °C po dobu 1 až 100 hodin za míchání, načež se po skončení reakce tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan z reakční směsi izoluje.